

ドイツ特許	1973年10月26日	第P22,814,2号
ドイツ特許	1973年10月26日	第P22,815,2号



特許権

特許庁長官

1. 発明の名称

耐腐蝕性フェライトクロム鋼

2. 発明者

ドイツのクレーメル・フランク・フランツ・シムツェル

ヘルムート・ブランデイス (注か)

3. 特許出願人

ドイツのクレーメル・フランク・フランツ・シムツェル

ヘルムート・ブランデイス (注か)

ゴットフリート・ウィーレン

ドイツ国

4. 代理人

東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

新東京ビルヂング 電話(216)5031-3番

名 (0017) 特許代理人 ローランド・ゾンデル

47 107599

明細書

1. 発明の名称

耐腐蝕性フェライトクロム鋼

2. 特許請求の範囲

クロム	18～35%
ニオブ	6～0.5%
ニッケル	0～5%
銅	0～2%
炭素	0～3%
マンガン	0～1%
チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、アルミニウム、ホウ素 各	0～0.5%
窒素	0.015%以下
酸素	0.015%以下

成分は鉄及びその他の不純物よりなる、耐腐蝕性の、延性で、冷靱性のフェライトクロム鋼。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高圧及び(又は)高温で化学的に腐蝕される作業条件例えば塩化物含有溶液例えば半鹹水、海水、塩ゾル及び塩化物含量の高い

(1)

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 48 50917

③ 公開日 昭48.(1973) 7. 18

② 特願昭 47 107599

② 出願日 昭47.(1972) 10. 26

審査請求 未請求

(全7頁)

国内整理番号 ⑤ 日本分類

6659 42 10 J 172

6378 42 10 S3

用水を使用する作業条件下で使用される装置、装置部材及び加圧タンク構築用の耐腐蝕性、良好な冷接性、延性及び優れた冷靱性加工材料としての決定的に改良された機械特性を有するフェライトクロム鋼に関する。

この目的のためには、現在下鉄鋼の大部分の実際にはもっぱらオーステナイト鋼を使用されている、それというのは、この種鋼のみが従来加圧タンク構築用に認められているからである。化学装置構築の分野におけるこの使用目的にとって、オーステナイト鋼は、すべての公知の良好な加工性及び使用特性の際にも欠点即ち殊に比較的低い強度(計算値より0.2もしくは1%限界)並びに特に塩化物含有媒体中での応力腐蝕割れ(SRK: Spannungrisikokorrosion)に対する脆弱性を有する。

これに反して、フェライトクロム鋼は、原則的にSRK一安定であることが公知であり、その安定性は、慣用の試験溶液としての神羅している4.2%塩化マグネシウム溶液中でも立証でき

(2)

、塩化水銀添加した塩化カルシウム溶液中でも確保される。同様に、この種のフェライトクロム鋼の一般的腐蝕安定性も公知である。

例えば標準不銹鋼として導入されたフェライト性の13%及び17%クロム鋼と並んで、クロム20~30%のフェライトクロム鋼も、一定の要件によつて従来使用されている。例として、28%クロム鋼 X80r28 (加工材料表 4084) が、例えば硝酸予備濃縮の部材用の鋼鉄—加工材料プレート 400—54 (Stahl-Eisen-Werkstoffblatt 400—54) 中での特殊鋼として、かつ25%クロムを含有する類似のUS—鋼 AISI 446 が挙げられる。

一般に、この種のクロム含量の高い鋼の耐腐蝕性は良好であり、この種の鋼の耐塩化物性は、実用上の条件下例えば蒸気室及び間隙内での湯垢付着のもとには達成されない。更に、この鋼は、従来の慣用の製品中では、その機械的工業的特性に関して、なお広い用途には、はじめから妨害になる敏感な欠点をも有する。この関

(3)

す。炭素と窒素との含分の高さ並びに酸素含分の関係で、酸化性の純度に対する作用を有する脱酸の方式と並んで、通例粒径もフェライトクロム鋼の切欠き感受性及び延性に著るしく影響を及ぼす。しかしながら、他方では、非常に低い炭素及び窒素含分の保持の際には、フェライト鋼におけるように、例えば溶接の高温帯域ではされられないような1000℃以上の温度の加熱の結果現れる粗大粒子形成も、切欠き感受性、冷脆性並びに結晶内腐蝕に対する脆弱性の方向への、危険な結果を解除しないことも立証できた。

本発明の課題は、化学工業の分野で、殊に、高い圧力下にかつ(又は)高温で使用するための良好な耐腐蝕性と共に、優れた機械強度を有すべき、検分及び監視を必要とする加圧タンク構築用の鋼を得ることにある。

この課題の解決のために、前記目的用に、

クロム	18~35%
モリブデン	6~0.5%

(5)

特開 48-50917 (2)
係において、フェライト鋼の公知の冷脆性は特別な欠点であり、即ち、室温以下においてばかりでなく、+100℃までの高温においても高い切欠き感受性が挙げられる。特に、この冷脆性により、溶接の際に粗大粒子溶接部のすぐ隣りの熱影響範囲に粗大粒子形成に特徴のある高温帯域が起る。

通常生産されるクロム含分の多いフェライト鋼のこの冷脆性及び切欠き感受性の原因に関しては、炭素及び窒素の含分が重要な役割をはたすことが認められる。クロム含分の多いフェライトの炭素及び窒素に関する非常に僅かな溶解度は、既に、20%以上のクロムを含有する鋼中での0.01%の炭素及び窒素含分の際に、上昇性の急冷温度の使用の際に水中での急激な冷却の後にも炭化物もしくは窒化物の析出のために有利に結晶粒界に導びき、これは、一方では切欠き感受性及び冷脆性をもたらし、付加的にこの炭化物析出による粒界でのクロム含分の低下の結果、結晶内腐蝕に対する脆弱性をもたら

(4)

ニッケル	0~5%
銅	0~2%
珪素	0~1%
マンガン	0~1%
チタン、ジルコニウム、ニオブ/タンタル、	
アルミニウム、ホウ素 各	0~0.5%
炭素	0~0.015%
窒素	0~0.015%

及び残りは鉄及びその他の不純物を含有するフェライトクロム鋼が提案される。

前記組成を有するフェライトクロム鋼は、特に、高圧及び(又は)高温の還元条件下に進行する化学的方法を実施するための装置、装置部材及び加圧タンク構築用の加工材料として好適である。更に、本発明により、前記組成を有するフェライトクロム鋼は、高圧及び(又は)高温下で有機物質を得るか又は加工するための装置、装置部材及び加圧タンクを構築するための加工材料として使用される。

18~25%の範囲でクロム含分を高めると、本発明により使用されるべきフェライトクロ

(6)

ム鋼の不動態性及び耐腐蝕性は高められる。18%以下のクロム含有量では、本発明の目的にとって、鋼の充分な不動態性は保証されず、35%以上のクロムでも、鋼を更に改良することはない。

本発明によるフェライトクロム鋼のモリブデン含量により、還元条件下での耐孔蝕性及び不動態性が決定的に改良される。クロムの含量が低い場合は、鋼内に、前記のクロム及びモリブデンの範囲内でモリブデン含量を高め、クロム含量が高い場合はモリブデン含量を低くするのが有利である。

クロム26~30%特に27~29%を含有し、モリブデン3~1%特に2.5~1.5%を含有する鋼は、特に好適であることが立証された。更に、本発明により使用されるべき範囲の、クロム18~22%特に19~21%及びモリブデン6~3%特に5.5~4%からなる鋼も、同様に、殊に半鹹水及び海水を高い塩濃度でも有利に使用されるかもしくは塩化物濃度の高い

(7)

まで及びアルミニウム0.5%までも存在しうる。

所望の耐腐蝕性及び機械的・工業的特性を達成するためには、本発明で使用するべきフェライトクロム鋼は、炭素及び窒素の含量がそれぞれ $\leq 0.015\%$ であるべきであり、この際、炭素と窒素との合計は $\leq 0.01\%$ であるのが有利である。

高いクロム含量に基づき、本発明により使用するべきフェライトクロム鋼は、酸化条件下に高い耐腐蝕性を有する。しかしながら、意外にも、この鋼は、還元条件下でも、公知のオーステナイトクロム-ニッケル-モリブデン鋼の耐腐蝕性よりも極めて優れた耐腐蝕性を有することが明らかである。次の第1表、第2表及び第3表に、本発明により使用するべき所定の範囲のクロム28%、モリブデン2%及び残りは主として鉄よりなるフェライトクロム鋼は、沸騰ギ酸、酢酸及び双方の酸の混合物中での耐腐蝕性(第1表)、沸騰硝酸中での耐腐蝕性(第2表

(8)

特開48-5317 (3)
塩水及び用水を使用するポンプ及び導管のような装置及び装置部材を得るために有利に使用される。

本発明により使用されるべきフェライトクロム鋼は、クロム及びモリブデンと共に、付加的になおニッケル1.5~4%を含有してよい。ニッケルの添加により、鋼の耐腐蝕性は殊に還元条件下で改良される。

更に、銅2%まで、殊に0.5~1.5%並びに珪素3%まで殊に0.5~2.0%の添加も可能であり、これにより、同様に耐腐蝕性が改良される。

チタン、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン0.5%まで特に0.01~0.5%の任意の添加により、本発明により使用するべきフェライトクロム鋼の冷割性及び加工性が改良される。同じ目的のために、ホウ素0.5%まで、特に0.001~0.01%の添加も役立ち、これにより、更に、鋼の溶接性及び溶接工程での結晶内腐蝕に対する安定性が改良される。更に、マンガン1%

(9)

)及びシュウ酸中での耐腐蝕性(第3表)を示す。ここで最後の場合に、種々異なる温度及び酸濃度で、それぞれ所定の組成の公知のオーステナイトクロム-ニッケル-及びクロム-ニッケル-モリブデン鋼を対比させた。

第 1 表

沸騰ギ酸、酢酸及びそれら混合物中での耐腐蝕性(試験時間24時間)

鋼	加工材料 底	重量損失 g/m ² ·h		
		10% CH ₃ COOH	20% HCOOH	60% CH ₃ COOH + 10% HCOOH
Cr28% Mo2%残りFe	—	0	0.04	0
X5CrNi18 9	1.4301	0.14	1.22	1.24
X5CrNiMo18 10	1.4401	0	0.91	0.50

第 2 表

沸騰硫酸中での耐腐蝕性（試験時間 24 時間）

鋼	加工材料 %	重量損失 $g/m^2 \cdot h$					
		50% H_2PO_4		60% H_2PO_4		70% H_2PO_4	
		P	A	P	A	P	A
Cr28% Mo2% 残り Fe	—	<0.01	0.01	0.13	0.11	0.50	0.51
X2CrNiMo 18 10	1.4404	0.35	不定	0.88	不定	3.5	不定
X5CrNiMoTi 25 25	1.4577	0.01	0.02	0.01/1.2	1.9	2.1	不定

P = 溶気不動で使用
A = 亜鉛で活性化後使用

(11)

前記第 1 表、第 2 表及び第 3 表から、公知のオーステナイトクロム—ニッケル鋼及びクロム—ニッケル—モリブデン鋼に比した本発明で使用すべき範囲内にある Cr 28%、Mo 2%、残り Fe よりなるフェライトクロム鋼の優秀性は、種々異なる腐蝕媒体に対する耐腐蝕性に関して明らかである。本発明で使用する範囲内の組成を有するフェライト鋼は、なお極めて低い電位でも殆んど同じクロム含量の相応するクロム—ニッケル—及びクロム—ニッケル—モリブデン—鋼よりも不動のままであり、強い陰性レドックス電位に達し高クロム含有オーステナイト鋼 X5CrNiMo 25 25 の活性化及びそれに伴う溶解をもたらす還元剤は、同じクロム含量のフェライトクロム鋼を活性化することはできず、不動態をむしろ安定化することができる。例えば、16% H_2SO_4 中、100℃で、Cr 28% 及び Mo 2% の鋼にとつては、 -2 mV_{EH} で不動態から可動態に移行し、この電位は Cr 25%、ニッケル 25% 及びモリブデン 2%、残りは Fe の

(13)

第 3 表 1917 (4)

沸騰硫酸中での耐腐蝕性（試験時間 24 時間）

濃度	試験温度	重量損失 $g/m^2 \cdot h$			
		Cr 28% Mo 2%	X2CrNiMo 18 12	X5CrNiMoTi 25 25	
		残り Fe			
5%	40	<0.01	0.10	<0.01	
	60	<0.01	0.11	<0.01	
	80	<0.01	0.30	0.07	
	沸点	0.01	1.02	0.80	
10%	40	<0.01	0.03	<0.01	
	60	<0.01	0.16	<0.01	
	80	<0.01	0.35	<0.01	
	沸点	0.01	1.90	1.10	
20%	40	不定	0.11	不定	
	60	不定	0.29	0.03	
	80	<0.01	0.34	<0.01	
	沸点	<0.01	2.0	0.97	
35%	沸点	0.01	不定	不定	
50%	沸点	0.01	不定	不定	

(12)

高クロム含有オーステナイトクロム—ニッケル—モリブデン鋼 X2CrNiMo 25 25 にとつては、 -75 mV_{EH} である。

多くの化学合成は、水素電位が一定の条件下で行なわれる。この条件下で不動態鋼表面の電位は水素電位に適應する。水素電位でオーステナイトクロム—ニッケル—及びクロム—ニッケル—モリブデン鋼は攻撃的媒体（低 pH 値、高温）中で活性になり、これにより著るしく侵蝕されるが、フェライトクロム鋼は、本発明により使用される組成範囲で不動のままである。

前記のように、本発明の目的にフェライトクロム鋼を使用することは、従来も、室温付近の範囲での不十分な切欠き衝撃強度と対向していた。

ところで、本発明で使用する組成範囲からのフェライトクロム鋼は、優れた機械特性殊に第 4 表及び第 1 図及び第 2 図に示すような良好な切欠き衝撃強度及び切欠き引張り強度を有する。第 4 表中に、 -100°C 室温における本発

(14)

明により使用されるべき組成範囲の3種の鋼の切欠き衝撃強度を示す。

第 4 表

測定温度 (℃)	鋼 の 型		
	35/0.50CrMo C 0.002% N 0.002%	28/2CrMo C 0.001% N 0.002%	20/5CrMo C 0.0013% N 0.001%
	切欠き衝撃強度 mkg/cm ² (DVM - 試料)		
-100	—	0.9/1.0/0.7	—
-75	28.2/0.7/1.6	35.5/1.3/37.9	2.0/0.7/0.8
-50	1.2/1.3/2.1	>40/>40>39.8	24.1/20.6/1.9
-25	33.9/35.8/37.3	>40/>40>40	1.1/31.5/26.0
±0	34.5/34.6/35.8	>40/>40>40	33.2/33.9/1.2
+20	32.9/37.6/38.9	>40/>40>40	32.8/31.2/31.8

各鋼型に対して1測定温度でそれぞれ衝撃強度に関する3測定値を示している第4表から、すべての試料が室温で確実に30 mkg/cm²より大きい切欠き衝撃強度値を有することが明らかで

(5)

第2図は、875℃で30分間熱処理、水中冷却後の0.0002%並びにN 0.00025%を含有する28/2 CrMo鋼の第2生成融液の平滑及び切欠き入り試料(切欠き数3.0)での引張り試験での強度特性を示す。引張り強度対切欠き引張り強度の比1.7としての高い切欠き引張り割合が顕著であり、これは-100℃ではじめて値は1を下まわる。

第3図は、WIG一法で同じ種類の添加材料と溶接し、引続き溶接線に対して180°付近の鋭角で縦及び横に曲げた0+N ≤ 0.01%を含有する28/2 CrMo鋼製の4mm厚さのプレートの場合、この種のクロム含量の多いフェライト鋼に從來未知の曲げ一撓性の関係を示す。

第5表には、4種の異なる所収合金領域内にある鋼の組成が示されており、20~100℃の範囲の高温でのその耐孔蝕性は第4図から知られる。

(6)

特開第48-50917号は、ある、従つて、本発明により使用されるべき組成は、室温~耐腐蝕性と共に良好な機械特性を有する切欠き衝撃強度に達するような高温の範囲での使用が可能である。

28/2 CrMo型の鋼に関して、第1図は、-100~+50℃の温度範囲での切欠き衝撃強度を、かつ第2図に-100~+400℃の温度範囲での機械特性を示す。更に、これらの図から、本発明で使用する組成範囲のフェライトクロム鋼の室温付近から約400℃の高温での優れた強度及び靱性が明らかに認められ、これらは、本発明の使用目的への使用を可能とする。

第1図は、0.0004~0.0006%及びN 0.0001~0.0004%を含有する28/2 CrMo鋼の17融液に対する850~875℃で30分間の熱処理、水中での急冷の後の切欠き衝撃強度の-50℃以下の低温の転位温度を示す。室温から最低-25℃までの範囲では冷脆性は現れない。

(6)

第 5 表

鋼	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Mo (%)	S (%)	P (%)	N (%)	0+N (%)
A	0.003	<0.01	<0.01	19.9	4.85	0.008	<0.005	0.001	0.004
B	0.001	<0.01	<0.01	23.8	3.43	0.008	<0.005	0.001	0.002
C	0.002	<0.01	<0.01	28.1	2.11	0.008	<0.005	0.001	0.003
D	0.004	<0.01	<0.01	19.6	2.00	0.006	<0.005	0.001	0.005

従来の一般的な見解によれば、モリブデンは耐孔蝕性の改良に関してクロムの約3倍有効である。即ち、モリブデン1%はこの点に関しクロム3%と同じ作用を有する。従つて、クロム20%及びモリブデン5%を有する鋼Aは、クロム24%及びモリブデン3.5%を有する鋼B及びクロム28%及びモリブデン2%を有する鋼Cと同様な耐孔蝕性を有するはずである。従来このような仮定は、実際に、表に記載の4種の鋼A、B、C及びDに対して挙げた3% NaOH中25~100℃の温度での耐孔蝕電位によつても立証されるはずである。殆んど同じ耐

(6)

孔蝕電位に基づき、鋼 A、B、C 及び D は同様に良好な耐孔蝕性を有し、鋼 D に関しては、第 4 図による低い耐孔蝕電位に基づき、劣悪な耐孔蝕性を予期されるはずであつた。しかしながら、意外にも、この仮定どおりではなく、実際には次のことが確認された。蒸気室及び間隙内即ち、塩化物濃度の高い帯域及び（又は）pH 値の低下する帯域での固着物形成下に、鋼 C 及び D は同じ孔蝕性を示す。この双方の鋼は、2～10% の NaOH 含有分の沸騰海水中で曲げ試料として半分浸漬された蒸気室中に生じた固着物下で数時間内に著るしい汚染性腐蝕を示す。鋼 B はいくらか良好であり、数日後にはじめて腐蝕現象を示した。これに反して鋼 A は著るしい固着物形成にもかかわらず、2000 時間の後にも腐蝕を示さなかつた。従つて、これは塩化物含有媒体中での孔蝕性に関して予想外に最も良好な挙動をする。

本発明により使用されるべき組成範囲のフェライトクロム鋼のこれらの立証された優れた化

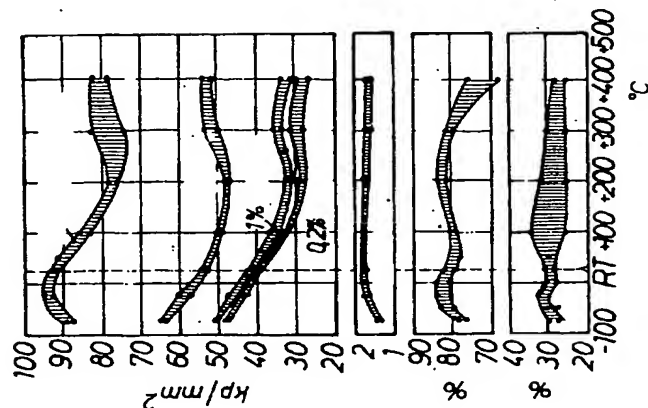
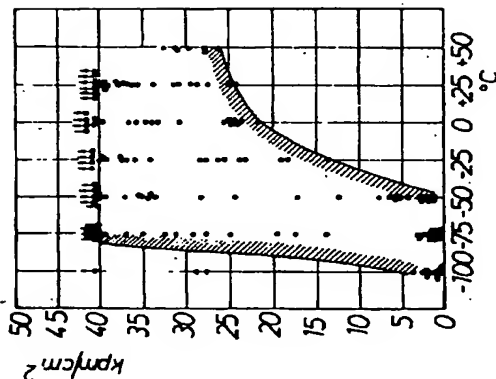
学的腐蝕特性及び前記の優れた機械工学的特性殊に、冷間性にに基づき、これらの鋼を加圧タンク構築用の鋼として確實に使用でき、これを、一般に化学工業における広い用途で、並びに還元条件下での方法で、かつ、殊に有機物質の製造及び加工の分野で有効に使用できる。本発明によるフェライトクロム鋼は、更に、造船、装置一、設備一部材、例えば熱交換器、例えば海水脱塩装置、ポンプ、導管及び類似物に好適である。

4 図面の簡単な説明

第 1 図は 28/20CrMo 型の鋼の -100℃～+50℃ に於ける切欠き衝撃強度を示す図、第 2 図は、28/20CrMo 型の -100℃～+400℃ の温度範囲の機械特性を示す図、第 3 図は、 $C+N \leq 0.01\%$ を含有する 28/20CrMo 型鋼の 4mm 厚さプレートの曲げ一強度状態を示す図、第 4 図は、3% NaOH 中、25～100℃ の温度における 4 種の鋼 A、B、C 及び D に対する孔蝕電位を示す図である。

(a)

(b)



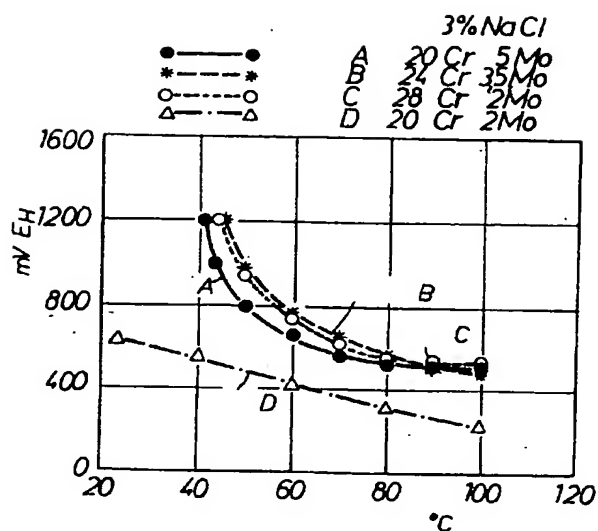


Fig. 3

5. 添附書類の目録

(1)	明細書	1 通
(2)	図面	1 通
(3)	委任状	1 通
(4)	優先権証明書	1 通
()	出願審査請求書	通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発明者

住所 ドイツ国クレーフエルト・メルゼルシュトラッセ 98
氏名 ルードルフ・オツベンハイム

住所 ドイツ国クレーフエルト・フォルストヴァルト・ゾンネンア
ウエ 51
氏名 グスタフ・レンナルツ

住所 ドイツ国クレーフエルト・フリードリッヒ・フレーベル・シ
ュトラッセ 58
氏名 ハインリッヒ・キースハイエル